

CLIPPEDIMAGE= JP359182442A  
PAT-NO: JP359182442A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59182442 A  
TITLE: PHOTOGRAPHIC ETCHING METHOD

PUBN-DATE: October 17, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
IIDA, YASUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME  
NEC CORP

COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP58057521  
APPL-DATE: April 1, 1983

INT-CL\_(IPC): G03C005/00; G03F007/00 ; G03C005/08 ; G03F007/20  
US-CL-CURRENT: 430/323

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance reproducibility of the adhesion of a resist to a support in a stage of development, and also enhance that of sensitivity by precisely adjusting water content in an energy radiation sensitive resin film just before exposure.

CONSTITUTION: A positive resist made of an energy radiation sensitive resin, e.g. composed of a novolak resin and quinonediazide, is formed on a support by spin coating, heated to  $80 \sim 110^{\circ}\text{C}$ , and baked in an atm. of a moisture-free gas, such as dry nitrogen gas, for  $15 \sim 30\text{min}$  to remove water and solvent. Then, it is cooled to the temp. of an exposing machine chamber in a preserving box controlled to 20% humidity. It is placed in a humidifying box controlled to  $40 \sim 80\%$  humidity for  $1 \sim 30\text{min}$  just before exposure to control the water content of the resin film to a prescribed value. A pattern is obtained by irradiating energy radiation and then developing it.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

*doesn't inhibit  
the removal of  
moisture for the  
precursor  
drying  
the heat  
treated*

IIOA

DERWENT-ACC-NO: 1984-296696  
DERWENT-WEEK: 198448  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resist etching - by forming resin film on substrate, adjusting moisture, exposing selectively developing and etching through resulting mask

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON ELECTRIC CO[NIDE]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0057521 (April 1, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 59182442 A	October 17, 1984	N/A	003	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP59182442A	N/A	1983JP-0057521	April 1, 1983

INT-CL\_(IPC): G03C005/00; G03F007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP59182442A

BASIC-ABSTRACT: Method of etching (1) resist comprises (2) providing (2a) energy ray-reactive resin membrane on a substrate, (3) heating to remove solvent and water from (2a), (4) cooling to a temp. under which (1) is exposed to energy ray, (5) regulating moisture of (2a) by placing it in a humidity-controlled atmosphere for a given time, (6) selectively exposing (1) to energy ray and developing it, and (7) etching (1) as desired using (2a) as mask.

(2a) is made of novolak resin and quinone diazido cpd. The latter is energy ray-reactive and changes chemically from oil-philic to hydrophilic. The chemical change develops alkali solubility of the novolak resin. Moisture content at the time of exposure is therefore very important.

Energy ray is e.g. UV ray, X ray, electron beam, ionising radiation, etc.

ADVANTAGE - By regulating moisture before exposing to energy ray, sensitivity of (2a) is stabilised and its undesirable sticking to wafer cassette is prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6

TITLE-TERMS:

RESIST ETCH FORMING RESIN FILM SUBSTRATE ADJUST MOIST EXPOSE  
SELECT DEVELOP  
ETCH THROUGH RESULT MASK

DERWENT-CLASS: A89 E21 G06 P83 P84

CPI-CODES: A05-C01; A12-L02B; E10-C04A; G06-D01; G06-D03; G06-D04;  
G06-E02;  
G06-F03; G06-F03D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G020 G031 G211 J0 J011 J1 J151 M414 M417 M510

M520 M531 M540 M720 M903 N112 N141 N142 N201 N211

N212 N224 N234 N301 N309 N312 N316 N321 N341 N470

Q349

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0036 0212 0231 1277 2009 2016 2020 2194 2198 2300 2382 2493 2805  
3295

Multipunch Codes: 014 04- 140 231 246 341 353 359 402 405 473 48- 524 54& 658  
681

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-125997

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1984-221128

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—182442

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 5/00

G 03 F 7/00

// G 03 C 5/08

G 03 F 7/20

識別記号

庁内整理番号

7267—2H

7124—2H

7267—2H

7124—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)10月17日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 写真蝕刻方法

東京都港区芝五丁目33番1号日

本電気株式会社内

⑯ 特 願 昭58—57521

⑰ 出 願 人 日本電気株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983)4月1日

東京都港区芝5丁目33番1号

⑲ 発 明 者 飯田康夫

⑳ 代 理 人 弁理士 内原晋

明 細 書

1. 発明の名称 写真蝕刻方法

2. 特許請求の範囲

所望の加工基板上にエネルギー線感応性樹脂膜を堆積する工程と、堆積したエネルギー線感応性樹脂を加熱して溶剤及び水分を除去する工程と、該基板を乾燥雰囲気中でエネルギー線照射時の温度まで冷却する工程と、該基板を調湿雰囲気中に一定時間置いて前記樹脂膜に含まれる水分の量をほぼ一定とする工程と、エネルギー線を所望形状に選択照射し、現像する工程と、形成された所望形状のエネルギー線感光樹脂をマスクに所望の加工を行うことを特徴とした写真蝕刻方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は写真蝕刻技術にかかわるものである。

従来の写真蝕刻工程においては、加工基板上にエネルギー線感応性樹脂を堆積する工程と80℃

～120℃の乾燥雰囲気又は空気中で10～60分加熱し、溶剤を除去する工程と、室温に冷却後、エネルギー線を所望形状に選択照射し、現像する工程と形成された所望形状のエネルギー線感応樹脂をマスクに所望の加工を行っていた。

この方法は、きわめて有効な方法であり、半導体デバイスの製造に寄与するところが大きかったが、基板への接着性および感度の再現性に問題があった。

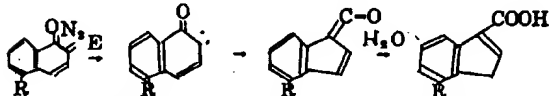
種々、検討の結果、本発明者は樹脂中の不純物水量が感度の再現性と基板への接着性に対しきわめて重要な意味を持っていることを見いだした。また現在、超LSI製造に用いられ始めている電子線やX線露光においては感度に対する影響もあり、不純物水の制御が重要である。

たとえば第1図はノボラック系ポジレジストについて、その中に含まれる水の量によって露光感度がどのように変化するかを測定したものである。あらかじめ含まれる水の量が異なるレジスト液を別々の基板上に塗布し、90℃、30分とい

り同じ条件でプリベークを行ない、20KVで電子線照射してその残膜率を測定した。含水量の測定にはカーン・フィッシャー法を用いた。実線が塗布前のレジスト液の含水量1.4mg/㎠、破線が同じく含水量5.4mg/㎠の場合である。ポジ型領域だけでなくネガ型領域でも残膜率に差がでている。

ノボラック系レジストでは、エネルギー線照射により感応化合物であるキノンジアジドの分解、再配列、加水分解により疎水効果から親水性効果の化合物変化をおこし、それに伴いノボラック樹脂のアルカリへの溶解度が変化することを現像に利用しているので、感度の再現性という観点から水分量の制御は重要である。

この反応は例えば以下のようなものである。



この反応に使われる水は、レジスト塗布液中の水であって塗布後のプリベーク工程で残存した水と、プリベーク工程へ後エネルギー線照射までの間に塗膜が吸収した水分とが主体である。

あっても、電子線におけるのと同じ現象が生じる。

本発明はエネルギー線感応性樹脂の露光感度を安定させ、しかも該樹脂がウェハカセット等に好ましくない付着は起さないよう写真蝕刻方法を提供することを目的とする。

本発明の主旨はレジスト中の水の量を前もって十分制御した状態で露光を行なうことである。

本発明の写真蝕刻技術の特長は、エネルギー線感応性樹脂膜中の水分量を露光直前に精密に調整することにより、現像段階での基板へのレジストの接着力の再現性が向上することと、高エネルギー線感応における感度の再現性を向上できることにある。

以下、本発明の写真蝕刻方法を図面を用いて詳細に説明する。

まず、第2図に示したように半導体基板101にエネルギー線感応性樹脂、例えばノボラック樹脂とキノンジアジドよりなるポジ型レジスト102を回転塗布等により堆積する。

ついで80℃～110℃に加熱して水分を除去

本発明者の検討によれば通常行なわれている写真蝕刻工程では、プリベークのあとそのまま露光するので、単位重量のレジストに含まれる感光物質に対し、水の量がかなり不足しており、感光物質過剰の状態では露光していることになる。つまり前記の反応で最終的に生成される溶解促進物質の量は水の量できまることになる。従って水の量が制御されていないと露光感度が不安定となるわけである。

前記ノボラック系ポジレジストには吸湿性があり、レジスト液のボトルを開封し大気における時間が長いほど含水量が多くなる。逆にレジストを基板に塗布してプリベークを高温あるいは長時間行なって水の量がきわめて少なくなるとウェハカセットやマスクに好ましくない付着を起してしまいうことも問題であった。

また電子線以外のエネルギー線を用いた露光法すなわちX線、深紫外線、イオンビーム、波長の長い紫外線を用いた場合でも露光時にレジスト中で生じる反応はほぼ同じであるから、程度の差は

したガス、例えば乾燥窒素ガス雰囲気中で15～60分、ベーキングするか、赤外線加熱、あるいはマイクロウェーブ加熱により水分および溶剤の除去を行う。

その後、湿度20%以下に調湿した保管箱中で露光機室温度まで冷却する。そして露光直前に40～80%に加湿調整した加湿箱中に試料を1～30分入れ、樹脂膜中の水分の量を一定化する。

含水量は第3図に示したように加湿度および時間できまる。また含水量と接着力の間にはおよそ第4図のような傾向がある。含水量が少ない方が基板に対する接着力はよくなるが、少なすぎるとマスクカセットに望ましくない付着をしたり、感度が不安定になるため加湿度の最適条件がある。

ついで第5図に示したようにエネルギー線を選択照射し、その後現像しパターン401を形成する。エネルギー線の照射前に、前もってレジスト中の水の量に対する照射量の最適値を測定して検査線を作成しておく。調湿され含水量のわかっているレジストに対し、この検査線を参照してエネ

ルギー線を照射すればいつでも最適な露光が再現性よく行なうことができる。

また加湿箱中の湿度を一定に保って常に露光前のレジスト膜中の水分の量を一定値にしておけば検査線を作成する必要もなく、最初に1回だけ最適照射量を求めておけばよい。

最後に第6図に示したように腐食性液又はガスにより基板をエッチング加工し、レジストをハグリすれば所望の掘りこみパターンが得られ、本発明の写真蝕刻工程が完了する。

#### 4. 図面の簡単な説明

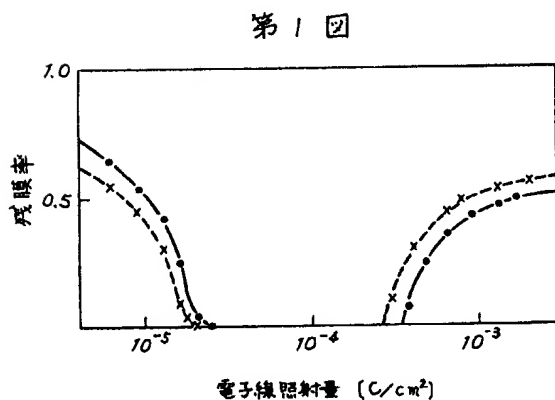
第1図はレジスト中に含まれる水の量による露光感度の変化を示す図である。第2図は写真蝕刻工程の一つを説明するための模式的断面図、第3図はエネルギー感応性樹脂の吸湿特性の一例を示す図、第4図は樹脂中の残存不純物水量と接着性の関係を説明するための図、第5図および第6図はそれぞれ写真蝕刻工程および写真蝕刻工程により所望のパターン加工が終った状態を示すための

模式的断面図である。

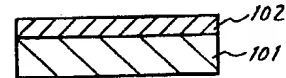
図中の番号は以下のものを示す。

101:加工対象基板、102:エネルギー感応性樹脂、401:パターン化したエネルギー感応性樹脂、501:所望の加工形状パターン部分。

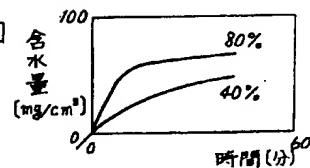
代理人 弁護士 内原 普



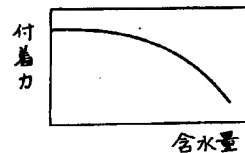
第2図



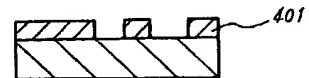
第3図



第4図



第5図



第6図

